

## Обоснование возможности использования кожи ската (*Bathyraja Parmifera*) для получения структурообразователя

Рисунок 1. Скат (*Bathyraja parmifera*) / Figure 1. Stingray (*Bathyraja parmifera*)

Д-р техн. наук,  
профессор Т.Н Слуцкая;  
аспирант Е.А. Фисенко –  
кафедра «Технология  
продуктов питания»,  
Дальневосточный  
государственный  
технический  
рыбнохозяйственный  
университет (ФГБОУ  
ВО «Дальрыбвтуз»)

@ t.slutskaya@mail.ru;  
fisenko\_elizaveta@mail.ru

**Ключевые слова:**  
отходы, кожа, щитоносный скат, коллаген, автопротеолиз, щелочная и гидротермическая обработка, вязкость, содержание белка

**Keywords:**  
waste, skin of the stingray *Bathyraja parmifera*, collagen, autoproteolysis, alkaline and hydrothermal treatment, viscosity, protein content

### SUBSTANTIATION OF THE POSSIBILITY OF STINGRAY SKIN (*BATHYRAJA PARMIFERA*) USING AS A COMPONENT OF SETTING AGENT

Slutskaya T.N., Doctor of Sciences, Professor, Fisenko E.A., postgraduate – Far Eastern State Technical Fisheries University, t.slutskaya@mail.ru; fisenko\_elizaveta@mail.ru

The possibility of creating a setting agent containing collagen from the skin of a stingray (*Bathyraja parmifera*) is studied. The conditions of skin pretreatment (autoproteolysis), alkaline and hydrothermal treatment regimens are substantiated. Based on the study on protein content, including collagen-containing substances and viscosity, it was shown that the reasonable ratio for hydrothermal treatment is 1:1, temperature - 50 °C, time - 2 hours.

Известно, что при переработке рыбных объектов образуется большое количество отходов (от 38% до 58%), обладающих определенной ценностью, что предопределяет перспективность их использования для получения продуктов различного назначения, в том числе и пищевого. Однако поступает на переработку не более 30% вторичного сырья, в то время как остальные не используются [1].

Одним из перспективных направлений является получение из отходов коллагена.

Коллаген – фибриллярный белок, который является основой соединительной ткани организма и обеспечивает ее прочность и эластичность. Коллаген найден

у многоклеточных животных; его нет у растений, бактерий, микробов, простейших грибов [2].

В различных тканях преобладают разные типы коллагена (19 типов), а это, в свою очередь, определяется тем значением, которое коллаген играет в организме [3].

У водных биологических ресурсов коллаген является наиболее распространенным белком и присутствует почти во всех тканях. Он входит как основной компонент в состав кожи, костей, сухожилий, соединительной ткани и хряща, головы, а также специфических структур, таких как чешуя и плавательный пузырь. Молекула

коллагена рыб имеет такое же строение, как и у млекопитающих, но аминокислотный состав может значительно отличаться. Предполагается, что основной причиной различия термоустойчивости коллагена рыб и наземных животных служит сравнительно низкое содержание аминокислот (пролина и гидроксипролина) в коллагене морских объектов [5].

Возможность получения коллагена и продуктов его переработки показана М.Е. Цибизовой, Д.С. Язенковой, В.Я. Скляровым, О.Я. Мезеновой, Л.С. Байдалиновой, Т.Н. Слуцкой, В.И. Воробьевым, Н.В. Долгопятым, А.Б. Киладзе, Е.Е. Ивановой, Ю.В. Шокиной и многими другими.

С.А. Сторублевцевым и М.В. Мальцевой (2013) предложено техническое решение получения коллагена из вторичного сырья переработки рыбы (кожа) и икорного производства (ястыковая пленка), основанное на ферментных процессах, позволяющих максимально сохранить структуру коллагена и соответственно повысить его функциональность. Полученные субстанции могут служить для стабилизации устойчивости пищевых систем, обогащения их аналогами пищевых волокон [4].

Е.Е. Ивановой (2014) показана возможность получения из голов растительноядных рыб пищевой крупки и рыбной пищевой массы, служащих структурообразователями при производстве рыборастительных изделий [5].

Н.Ю. Мезеновой и Л.С. Байдалиновой (2014) обоснован состав пищевой композиции биодобавки, которая предназначена для спортивного питания общеукрепляющего назначения с использованием ферментолизата рыбной чешуи. Ключевым положением в создании данной композиции является переведение чешуи рыб в усваиваемую форму, что достигается путем гидролиза. Для сохранения свойств чешуи рационально применять ферментативный способ гидролиза, а в реакционную среду для стабилизации вводить CO<sub>2</sub> – экстракт мяты. Готовая продукция получила название «Биодобавка SportBS» и представляет из себя белково-углеводную смесь, содержащую 1,42% липидов, 3,25% минеральных веществ, 19,8% белка, 13,1% углеводов [6].

О.Я. Мезеновой и М.В. Матковской (2014) разработана технология биопродуктов остеотропного и хондропротекторного действия из голов салаки и чешуи сардины на коллагеновой основе, обогащенной фитодобавками [7].

В.И. Воробьев (2015) показал возможность переработки коллагенсодержащего рыбного сырья (кожи и чешуи судака) в добавку, которая позиционируется как источник пищевых волокон животного происхождения. Как биологический материал, содержащий коллаген, добавка отличается высоким содержанием хондроитинсульфата, состоящего из полимерных сульфатированных глюкозаминогликанов (специфического компонента хряща) [9]. Этот компонент в последние годы приобрел известность как хондропротекторный, и служит основой многих биологически активных добавок [8].

**Изучена возможность получения структурообразователя, содержащего коллаген из кожи щитоносного ската (*Bathyraja parmifera*). Обоснованы условия предварительной обработки, щелочной и гидротермической обработки кожи (автопротеолиз). На основании изучения количества белковых, в том числе, коллагенсодержащих веществ и вязкости показано, что рациональными условиями гидротермической обработки являются гидромодуль 1:1, температура 50°C и время – 2 часа.**

Ю.А. Кучиной и Н.В. Долгопятовой (2015) изучены условия выделения хондроитинсульфата из хрящевой ткани северного ската при помощи ферментативного гидролиза [10].

Разработана технология функциональных фаршевых рыбных кулинарных полуфабрикатов, содержащих минорное вещество пищи – хондроитинсульфат с доказанным профилактическим действием в отношении воспалительных заболеваний опорно-двигательного аппарата человека. Показано, что добавление к фаршу из мяса бланшированных крыльев ската звездчатого, содержащих хондроитинсульфат, фарша из мяса охлажденной трески атлантической, не прошедшего предварительную тепловую обработку, в установленном соотношении способствует формированию улучшенных ФТС комбинированного фарша. Также приведены данные по химическому составу полученных полуфабрикатов (с указанием массовой доли хондроитинсульфата), которые, в свою очередь, подтверждают высокую пищевую ценность полуфабриката и наличие у него функциональных свойств [11].

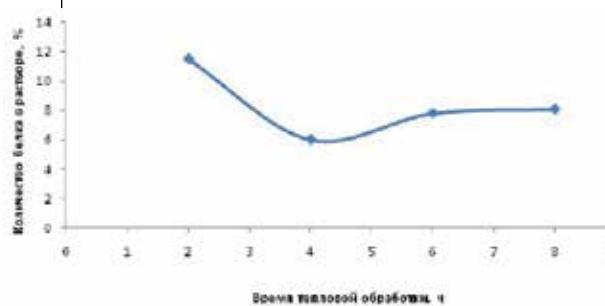
Приведенные выше данные позволяют сделать заключение о том, что при систематическом потреблении пищи с содержанием минорных компонентов (хондроитинсульфата, коллагена) проявляется выраженное положительное действие на организм.

Одним из перспективных источников получения коллагена рыбного происхождения может служить щитоносный скат (*Bathyraja parmifera*). Это самый распространенный вид ската, имеющий промысловое значение (рис. 1) [12].

В настоящее время крылья ската используются для приготовления деликатесной пищевой продукции, тушка и другие части ската утилизируются, поскольку в настоящее время технология их использования отсутствует [13].

Ранее установлено, что содержание съедобных частей (крыло без кожи) не превышает 16,8% от массы тела ската, а несъедобных – 74%. Из несъедобных частей наибольший интерес представляют кожа (11%) и сама тушка (44%). Количество коллагена в этих частях варьирует в пределах 19 и 28%. Тушка – перспективный источник получения хондропротекторных препаратов, а кожа – источник получения коллагена [14].

Цель работы – разработка условий выделения коллагенсодержащей субстанции из кожи ската.



**Рисунок 2.** Количество белка в растворах, полученных при тепловой обработке (температура 50°C), в зависимости от времени

Figure 2. Protein content in the solutions obtained by heat treatment (temperature 50 °C), depending on time

Для достижения поставленной цели устанавливались рациональные условия получения – температура, время тепловой обработки и соотношение сырья и жидкой части (гидромодуль).

Предварительным этапом обработки являлся автопротеолиз. Согласно методу Soungh-Hun Cho и др., процесс проходит при температуре 10°C, после этого проводилась щелочная обработка и гидротермическая, в результате чего получены коллагенсодержащие растворы [15].

На основании данных таблицы 1 рациональным временем автопротеолиза можно считать 48 часов.

После автопротеолиза измельченной кожи наблюдалось размягчение материала, который затем подвергали щелочной обработке при температуре 3°C в течение 24-48 ч и концентрации щелочи (NaOH) 1,5%, согласно методу Soungh-Hun Cho и др. (2006). Отмечено, что по истечении 24 ч произошло увеличение массы кожи приблизительно в 2 раза.

После щелочной обработки, кожу ската промывали в воде (pH 7,0) в течение 12 ч [15].

Далее проводилась тепловая обработка при температурах 50°C и 60°C, так как эти показатели считаются рациональными для наиболее полного выделения коллагена, в течение 2-8 часов.

Одна из задач исследования – подбор соотношения предварительно обработанной кожи

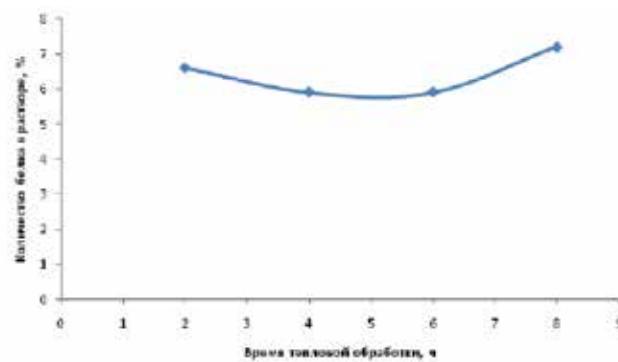
и воды. Было рассмотрено 2 варианта соотношения кожа-вода 1:1 и 1:2. Отмечено, что наиболее вязкий раствор получен при соотношении 1:1, ему же и соответствует наиболее высокое содержание белка в растворе – 6,0%, тогда как при соотношении 1:2 количество белка составляло 3,4% (при температуре обработки 50°C, времени – 4 ч).

Обоснованием рациональной температуры гидротермической обработки служат данные, представленные на рисунках 2 и 3 (гидромодуль 1:1).

После выдерживания при температуре 3°C в течение 16 ч., растворы застуживают, прочность раствора, полученного при 50°C, была выше, чем при 60°C.

Анализируя комплекс полученных данных, можно сделать заключение о том, что рациональной температурой тепловой обработки является 50°C, вследствие того, что при данной температуре в раствор переходит наиболее высокое количество белка 11,54%. Рациональное время тепловой обработки – 2 часа.

Окончательное решение, относительно температуры и времени, принято после исследования вязкости растворов, результаты представлены в таблицах 2 и 3.



**Рисунок 3.** Количество белка в растворах, полученных при тепловой обработке (температура 60°C), в зависимости от времени

Figure 3. Protein content in the solutions obtained by heat treatment (temperature 60 °C), depending on time

**Таблица 1.** Зависимость накопления оксипролина от длительности автопротеолиза /  
**Table 1.** Dependence between the accumulation of oxyproline and the duration of autoproteolysis

Длительность автопротеолиза, ч	Количество белка в растворе, %	Содержание оксипролина, мг/100 г ткани	Содержание соединительной ткани к белку, %
24 часа	9,7	306,8	25,5
48 часов	11,6	319	22,2

**Таблица 2.** Вязкость раствора, полученного при тепловой обработке кожи (50°C) /  
**Table 2.** The viscosity of the solution obtained by heat treatment of the skin (50°C)

Время тепловой обработки, ч	Время истечения, с	Значение вязкости, мм <sup>2</sup> /с
2	314	3,74
6	250	2,98
8	161	1,92

**Таблица 3.** Вязкость раствора, полученного при тепловой обработке кожи (60°C) /  
**Table 3.** The viscosity of the solution obtained by heat treatment of the skin (60°C)

Время тепловой обработки, ч	Время истечения, с	Значение вязкости, мм <sup>2</sup> /с
2	122	1,45
4	126	1,5
8	139	1,65

Как следует из результатов таблиц 2 и 3, наиболее высокие показатели вязкости установлены для образца при температуре тепловой обработки 50°C в течение 2-х часов. Вязкость растворов, полученных при температуре гидротермической обработки 60°C, значительно ниже, чем при 50°C. Показатели ниже показателей вязкости растворов желатина наземного происхождения, однако находятся в пределах известных для рыбного сырья [11].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования кожи для получения коллагенсодержащей структурообразующей субстанции при определенных рациональных условиях: автопротеолиз, щелочная обработка, гидротермическая обработка при ГМ 1:1 в течение 2 ч при температуре 50°C.

### ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ

- Панчишина Е.М. Ферментативная обработка вторичного сырья с целью получения рыбного бульона / Е.М. Панчишина // Рыбное хозяйство. – 2014. – №6. С. 99-102.
- Panchishina E.M. Fermentativnaya obrabotka vtorichnogo syr'ya s cel'yu polucheniya rybnogo bul'ona / E.M. Panchishina // Rybnoe hozyajstvo. – 2014. – №6. pp. 99-102.
- Boot-Handford RP. Fibrillar collagen: the key to vertebrate evolution? A tale of molecular incest. Boot-Handford RP, Tuckwell DS. Bioessays. 2003 Feb;25(2):142-51.
- Boot-Handford RP. Fibrillar collagen: the key to vertebrate evolution? A tale of molecular incest. Boot-Handford RP, Tuckwell DS. Bioessays. 2003 Feb;25(2):142-51.
- Биохимия межклеточного матрикса. [http://www.biochemistry.ru/biohimija\\_severina/B5873Part107-687.html](http://www.biochemistry.ru/biohimija_severina/B5873Part107-687.html) (дата обращения 17.03.2016).
- Biohimiya mezhkletchnogo matriksa. [http://www.biochemistry.ru/biohimija\\_severina/B5873Part107-687.html](http://www.biochemistry.ru/biohimija_severina/B5873Part107-687.html).
- Перспективы вторичных ресурсов рыбоперерабатывающей отрасли в получении коллагенов/ С.А. Сторублевцев, М.В. Мальцева // Сельхозн. науки и агропромышленный комплекс. – 2013. №1. С. 31-35.
- Perspektivnye vtorichnye resursy rybopererabatyvayushchey otrassli v poluchenii kollagenov/ S.A. Storublevcev, M.V. Mal'ceva // Sel'hohz. nauki i agropromyshlennyj kompleks. – 2013. №1. pp. 31-35.
- Возможности использования голов растительноядных рыб в технологии производства пищевых продуктов / Е.Е. Иванова, В.Я. Скляров, О.В. Косенко, О.А. Косарева // Рыбное хозяйство. – 2014. №6. С. 108-111.
- Vozmozhnosti ispol'zovaniya golov rastitel'noyadnyh ryb v tekhnologii proizvodstva pishchevyh produktov / E.E. Ivanova, V.YA. Sklyarov, O.V. Kosenko, O.A. Kosareva // Rybnoe hozyajstvo. – 2014. №6. pp. 108-111.
- Мезенова Н.Ю. Обоснование состава пищевой композиции биодобавки для спортивного питания с использованием ферментолизата рыбной чешуи / Н.Ю. Мезенова, Л.С. Байдалинова // Рыбное хозяйство. – 2014. №1. С. 94-97.
- Mezenova N.YU. Obosnovanie sostava pishchevoj kompozicii biodobavki dlya sportivnogo pitaniya s ispol'zovaniem fermentolizata rybnoj cheshui / N.YU. Mezenova, L.S. Bajdalinova // Rybnoe hozyajstvo. – 2014. №1. pp. 94-97.
- Мезенова О.Я. Обоснование технологии новых биопродуктов на желатиновой основе из вторичного рыбного сырья / О.Я.
- Мезенова, М.В. Матковская // Рыбное хозяйство. – 2014. №1. С. 110-113.
- Mezenova O.YA. Obosnovanie tekhnologii novyh bioproductov na zhelatinovoj osnove iz vtorichnogo rybnogo syr'ya / O.YA. Mezenova, M.V. Matkovskaya // Rybnoe hozyajstvo. – 2014. №1. pp. 110-113.
- Воробьев В.И. Переработка коллагенсодержащего рыбного сырья / В.И. Воробьев // Рыбное хозяйство. – 2015. №1. С. 122-125.
- Vorob'ev V.I. Pererabotka kollagensoderzhashchego rybnogo syr'ya / V.I. Vorob'ev // Rybnoe hozyajstvo. – 2015. №1. pp. 122-125.
- Сорокумов И.В. Разработка технологии хондроитинсульфат – белкового комплекса из хрящевых тканей рыб: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.18.04–Воронеж, 2015. 156 с.
- Sorokoumov I.V. Razrabotka tekhnologii hondroitinsul'fat – belkovogo kompleksa iz hryashchevyh tkanej ryb: Dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk: 05.18.04–Voronezh, 2015. 156 p.
- Условия выделения хондроитинсульфата из хрящевой ткани морских гидробионтов / Ю.А. Кучина Н.В. Долгопятова и др. // Рыбное хозяйство. – 2015. №5. С. 93-95.
- Usloviya vydeleniya hondroitinsul'fata iz hryashchevoj tkani morskikh gidrobiontov / YU.A. Kuchina N.V. Dolgopyatova i dr. // Rybnoe hozyajstvo. – 2015. №5. pp. 93-95.
- Разработка технологии функциональных фаршевых рыбных кулинарных полуфабрикатов / И.В. Саенкова, Ю.В. Шокина и др. // Рыбное хозяйство. – 2018. №6. С. 101-108.
- Razrabotka tekhnologii funkcional'nyh farshevyh rybnyh kulinarnyh polufabrikatov / I.V. Saenkova, YU.V. SHokina i dr. // Rybnoe hozyajstvo. – 2018. №6. pp. 101-108.
- Щитоносный скат [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.aqua-product.ru/fish/skate.html> (дата посещения 27.06.2015).
- SHCHitonosnyj skat [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa : <http://www.aqua-product.ru/fish/skate.html>
- Щитоносный скат [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://health-diet.ru/base\\_of\\_food/sostav/342.php](http://health-diet.ru/base_of_food/sostav/342.php) (дата посещения 18.08.2015).
- SHCHitonosnyj skat [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: [http://health-diet.ru/base\\_of\\_food/sostav/342.php](http://health-diet.ru/base_of_food/sostav/342.php)
- Фисенко Е.А. Технология получения структурообразователей из ската/ Е.А. Фисенко// Комплексные исследования в рыбозаводской отрасли. Материалы 3 Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2017. С. 19-22.
- Fisenko E.A. Tekhnologiya poluchenija strukturoobrazovatelej iz skata/ E.A. Fisenko// Kompleksnye issledovaniya v rybohozyajstvennoj otrassli. Materialy 3 Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh. – 2017. pp. 19-22.
- Soung-Hun Cho. The effect of processing conditions on the properties of gelatin from skate (Raja Kenojei) skins / Soung-Hun Cho, Michael L. Jahncke, Koo-Bok Chin, Jong-Bang Eun// Food Hydrocolloids. – 2006.- Vol. 20. P. 810-816
- Soung-Hun Cho. The effect of processing conditions on the properties of gelatin from skate (Raja Kenojei) skins / Soung-Hun Cho, Michael L. Jahncke, Koo-Bok Chin, Jong-Bang Eun// Food Hydrocolloids. – 2006.- Vol. 20. pp. 810-816.
- ГОСТ 11293-89 Желатин. Технические условия (с Изменением № 1). – Введ. 1991-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 26. с.
- GOST 11293-89 ZHelatin. Tekhnicheskie usloviya (s Izmeneniem № 1). – Vved. 1991-07-01. – M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2001. 26. p.